

УДК 541.136+546.34+544.463

$\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ – новый катодный материал для натриевых и литиевых аккумуляторов*

В. Р. ПОДУГОЛЬНИКОВ^{1,2}, Н. В. КОСОВА¹¹Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)

E-mail: kosova@solid.nsc.ru

²Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск 630090 (Россия)

Аннотация

Реализован твердофазный безотходный и энергосберегающий синтез с использованием механической активации однофазного катодного материала $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ (пр. гр. *Pbcn*) для натриевых и литиевых аккумуляторов. Показано, что продукт образуется уже на стадии механической активации (МА) и кристаллизуется при последующем отжиге до 600 °С, а нагрев до 700 °С приводит к разложению образовавшегося продукта на Na_3PO_4 , Fe_3O_4 , $\text{Na}_{0.11}\text{FeF}_3$ и $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Изучены электрохимические свойства $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ в ячейке с литиевым анодом и литиевым электролитом, по результатам которых удельная емкость $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$, поверхностно-модифицированного углеродом, составила 115 мА · ч/г при скорости циклирования *C*/10. Установлено, что процесс химического и электрохимического обмена Na на Li в структуре $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ завершается образованием соединения состава $\text{NaLiFePO}_4\text{F}$ с пр. гр. *Pbcn*.

Ключевые слова: $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$, механохимический синтез, кристаллическая структура, химический и электрохимический обмен Na на Li

ВВЕДЕНИЕ

В наше время сложно представить портативные устройства без литий-ионных аккумуляторов (ЛИА), однако мировые запасы лития ограничены. Заменой ЛИА могут стать натриевые аккумуляторы, так как натрий широко распространен в земной коре и океанах. Натриевые аккумуляторы, обладая достаточно высокой энергоемкостью, более дешевые по сравнению с ЛИА. Принцип работы натриевых аккумуляторов аналогичен принципу работы ЛИА: в основе его лежит обратимая интеркаляция/деинтеркаляция щелочного металла в структуру катода и анода. Однако углеродный материал в качестве анодного материала в натриевых аккумуля-

торах не используется, поскольку ионы натрия не интеркалируют в межслоевое пространство графита из-за большего ионного радиуса по сравнению с радиусом ионов лития. В качестве анодных материалов обычно используют натрий-металлофосфаты (например, $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$), сложные оксиды натрия и *d*-металлов ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, NaVO_2) и различные сплавы натрия (NaSi , NaGe), обладающие низким потенциалом [1]. В качестве электролита используют растворы солей натрия в органических растворителях.

Перспективные катодные материалы для натриевых аккумуляторов – фторофосфаты $\text{Na}_2\text{MPO}_4\text{F}$ (*M* = Fe, Mn, Co, Ni) [2]. Теоретически они могут извлекать до двух ионов натрия с участием двух электронов *d*-металла на формульную единицу (например, при повышенных температурах [3]), обладая высокой теоретической удельной емкостью (>240 мА · ч/г). Кроме того, структура $\text{Na}_2\text{MPO}_4\text{F}$

* Материалы IV Международной конференции “Фундаментальные основы механохимических технологий”, 25–28 июня 2013 г., Новосибирск

характеризуется небольшими изменениями объема элементарной ячейки при заряде-разряде, что положительно сказывается на устойчивости катода при циклировании (отсутствие механических напряжений). Данные материалы обладают двумерными, 2D ($\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$, $\text{Na}_2\text{CoPO}_4\text{F}$), и трехмерными, 3D ($\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$), каналами для транспортировки ионов щелочного металла, что способствует проведению интеркаляции-деинтеркаляции при высоких скоростях. К недостаткам данных материалов относится их низкая электронная проводимость и ионная диффузия.

Электронную проводимость $\text{Na}_2\text{MPO}_4\text{F}$ ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) можно повысить, если получать их в наноразмерном состоянии, либо путем создания высокопроводящего поверхностного углеродного покрытия и/или допирования. С уменьшением размера частиц до наноразмера увеличивается поверхность контакта электрод/электролит и сокращаются диффузионные расстояния для ионов щелочного металла в твердой фазе катода по сравнению с материалами микронных размеров. За счет этого процессы заряда-разряда аккумуляторов протекают с высокой скоростью [4]. Покрытие частиц катодного материала углеродом способствует увеличению электронной проводимости.

На данный момент одним из наиболее перспективных натрий-содержащих катодных материалов считается фторофосфат железа и натрия $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$. Он характеризуется высокими рабочим напряжением (3.5 В) и теоретической удельной емкостью (124 мА · ч/г на один электрон). Материал способен циклировать как в ячейке с натриевым анодом и натриевым электролитом, так и в ячейке с литиевым анодом и литиевым электролитом. При циклировании в ячейке с литиевым анодом Na постепенно замещается на Li в структуре $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$. Для получения $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ в наноразмерном состоянии применяют различные методы синтеза. Материал с размером частиц 50–200 нм, узким распределением частиц по размерам и удельной емкостью примерно 100–120 мА · ч/г можно получить с использованием золь-гель и ионотермального метода [5, 6]. Однако эти методы требуют больших затрат дорогостоящих реактивов и неэкологичны. Продукт с частицами в форме высокопористых сфер размером 500 нм получен ультра-

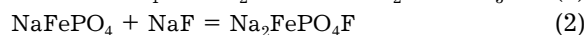
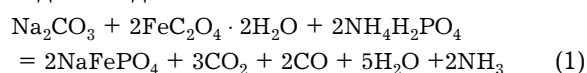
звуковым пиролизом смеси NaNO_3 , NaF, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, H_3PO_4 и сахарозы и последующего отжига в течение 10 ч в токе аргона, но его удельная емкость достигла всего 90 мА · ч/г [7]. С помощью механоактивации (МА) смеси FePO_4 , NaF, Na-карбоксиметилцеллюлозы в горячем спирте в течение 6 ч и последующего отжига прекурсора в токе аргона и водорода в течении 10 ч получены частицы с размером 200 нм и удельной емкостью 118 мА · ч/г [8].

Многочисленные исследования показали, что предварительная МА в энергонапряженных механоактиваторах приводит к измельчению, гомогенному смешиванию, накоплению энергии в виде дефектов в смеси исходных реагентов и ускорению диффузии в твердой фазе. Благодаря этому значительно уменьшаются продолжительность и температура последующего отжига и, как следствие, получаются материалы в наноструктурированном состоянии [9]. В отдельных случаях становится возможным получение конечного продукта уже на стадии МА. В ИХТТМ СО РАН (Новосибирск) данный подход развивается для синтеза различных электродных материалов для ЛИА.

Цель данной работы – получение $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ механически стимулированным твердофазным синтезом и изучение его структурных и электрохимических характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катодный материал $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ получали в две стадии:



Механическую активацию реакционных смесей проводили в планетарной мельнице АГО-2 с использованием стальных барабанов и шаров. Последующий отжиг активированных смесей осуществляли в токе аргона при температуре ~600 °С. Дополнительно синтезировали образец $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ с содержанием углерода 3 % для создания композита с электропроводящим углеродным покрытием.

Структуру полученных образцов исследовали методом порошковой дифрактометрии (РФА) на дифрактометре Bruker D8 Advance. Уточнение структуры проводили по методу Ритвельда с использованием пакета программ

GSAS [10]. Высокотемпературный *in situ* рентгеновский анализ осуществляли в камере НТК 90 1200N дифрактометра Bruker D8 Advance в токе He в диапазоне от комнатной температуры до 700 °С со скоростью нагрева 0.2 °С/с и временем выдержки 300 с. Мессбауэровские (ЯГР) спектры снимали на установке NZ-640 (Венгрия) при комнатной температуре. Источник излучения – ⁵⁷Со. Химический сдвиг определяли относительно α-Fe. Гальваностатическое циклирование проводили в полуячейке с литиевым анодом и раствором 1 М LiPF₆ в смеси этилен- и диметилкарбоната в качестве электролита при комнатной температуре на автоматизированной установке по циклированию. Силу тока варьировали в диапазоне значений 0.1–10 мА. Химический ионный обмен Na на Li в Na₂FePO₄F проводили при его перемешивании в растворе 1 М LiBr в ацетонитриле в течение 30 ч по методике, описанной в работе [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно литературным данным, Na₂FePO₄F кристаллизуется в ромбической сингонии, пр. гр. *Rbcsn*. В структуре Na₂FePO₄F атомы Fe находятся в октаэдрических позициях 8*d* и окружены четырьмя атомами кислорода и двумя атомами фтора. Два соседних октаэдра соединены гранями и образуют биок-

таэдр [Fe₂O₆F₃], который, в свою очередь, соединен с двумя соседними биоктаэдрами через вершины. Атомы Na находятся в двух различных 8*d* позициях, а их окружение состоит из пяти атомов кислорода и двух атомов фтора. Фосфор в позиции 8*d* находится в типичном для него тетраэдрическом окружении атомов кислорода.

По результатам проведенного РФА, конечный продукт Na₂FePO₄F формируется уже на стадии МА исходной смеси NaFePO₄ и NaF (рис. 1), что указывает на реализацию прямого механохимического синтеза. Нагрев активированной смеси в высокотемпературной камере сопровождается постепенной кристаллизацией продукта, которая завершается при температуре 600 °С. Дальнейший нагрев до 650 °С и выше вызывает разложение образовавшегося продукта, которое полностью завершается при 700 °С. При этом на дифрактограммах исчезают рефлексы Na₂FePO₄F. Продукты разложения после полного охлаждения смеси – Na₃PO₄, Fe₃O₄, Na_{0.11}FeF₃ и Na₃Fe₂(PO₄)₃. В последующем Na₂FePO₄F синтезировали при температуре 600 °С.

Дифрактограмма синтезированного продукта полностью соответствует хорошо окристаллизованному Na₂FePO₄F с пр. гр. *Rnma* (рис. 2). Уточнение структуры проводили по методу Ритвельда с описанием рефлексов функциями псевдо-Войта; фон описывали с помощью полинома Чебышева восемнадцатой

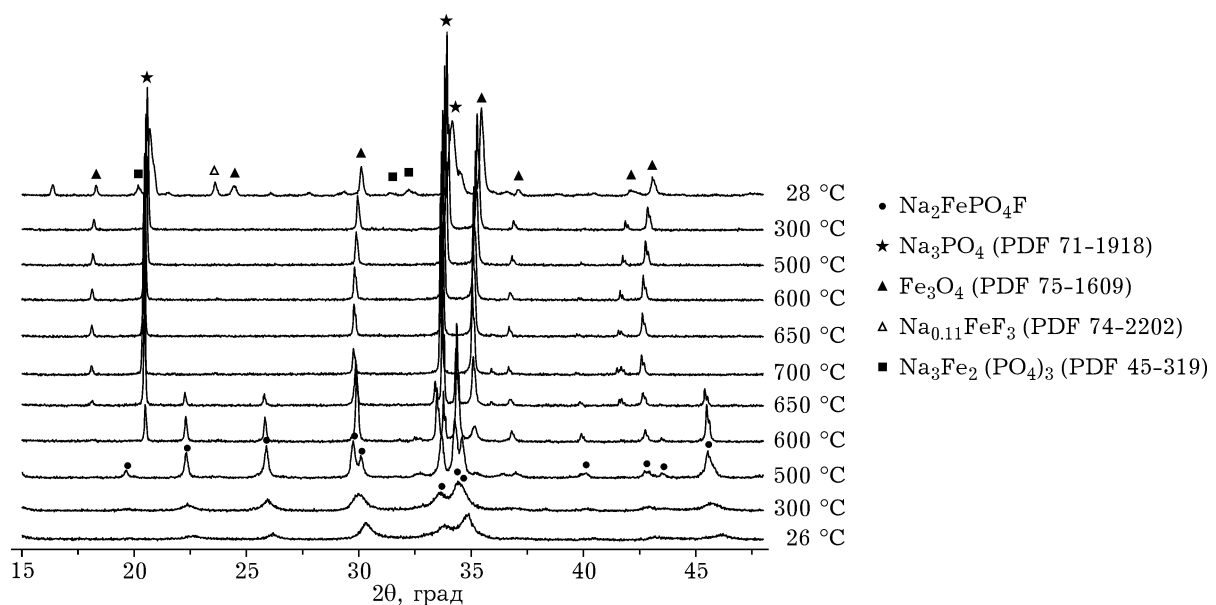


Рис. 1. *In situ* дифрактограммы активированной смеси NaFePO₄ и NaF при нагревании и охлаждении.

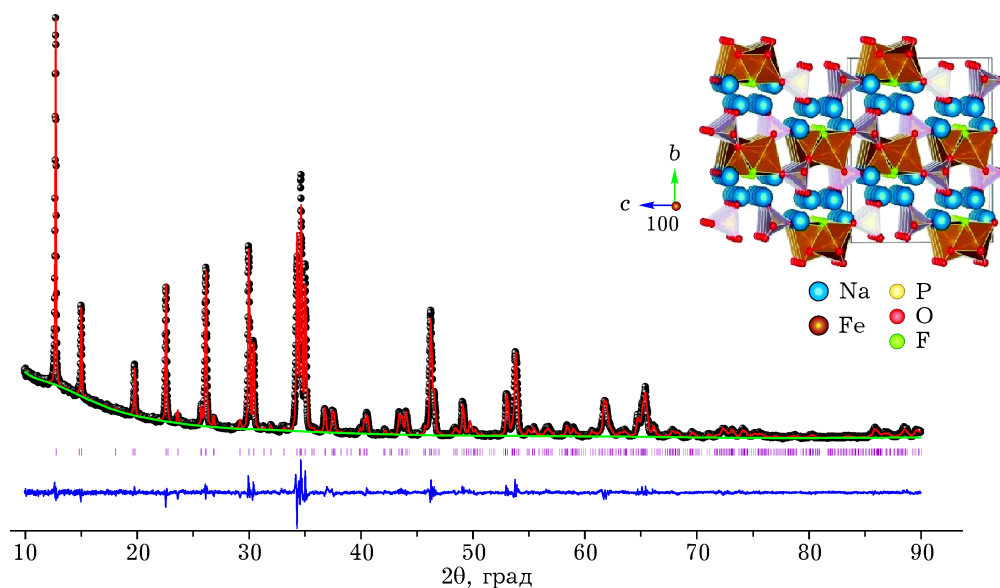


Рис. 2. Структура и дифрактограмма $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$, уточненная по методу Ритвельда.

степени [10]. Структурное заполнение и тепловые параметры не варьировали. Уточненные параметры решетки и позиции атомов представлены в табл. 1. Полученные результаты уточнения коррелируют с литературными данными [5].

ЯГР-спектр синтезированного образца $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ состоит из дублета, характерного для ионов Fe^{2+} в октаэдрическом окружении, что согласуется с данными [8] (рис. 3). Химический сдвиг и квадрупольное расщепление составляют 1.23 и 2.19 мм/с соответственно. Таким образом, из данных ЯГР и РФА следует, что полученный образец является

однофазным продуктом $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$. Следует отметить, что в литературе только в одной публикации [11] описано получение однофазного $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$, однако метод синтеза его достаточно сложен.

Полученные нами образцы $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ и $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}/\text{C}$ успешно циклировали в ячейке с литиевым анодом и литиевым электролитом в интервале напряжений 2.0–4.2 В при комнатной температуре. Установлено, что удельная разрядная емкость $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ составляет 100 мА · ч/г (теоретическая емкость 124 мА · ч/г) при скорости циклирования C/10 (C = 124 мА/г) (рис. 4). При добавлении 3 %

ТАБЛИЦА 1

Уточненные параметры структуры $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$
(пр. гр. $Pbcn$: $a = 5.2273(4)$ Å, $b = 13.821(1)$ Å, $c = 11.749(1)$ Å,
 $V = 848.8(2)$ Å³, $R_{\text{wp}} = 5.76$ %, $\chi^2 = 3.046$; заполнение 1.0)

Атом	Позиция	x	y	z
Fe	8d	0.2368(5)	0.0099(2)	0.3253(1)
P	8d	0.2033(7)	0.3824(2)	0.0875(2)
Na (1)	8d	0.259(1)	0.2415(4)	0.3252(3)
Na (2)	8d	0.2524(9)	0.1285(9)	0.0853(2)
F (1)	4c	0	0.1242(6)	0.25
F (2)	4c	0	0.1005(5)	0.25
O (1)	8d	0.269(1)	0.3847(4)	0.0411(5)
O (2)	8d	0.288(1)	0.2803(5)	0.1351(4)
O (3)	8d	0.0979(9)	0.3967(5)	0.1057(4)
O (4)	8d	0.341(1)	0.4650(4)	0.1484(4)

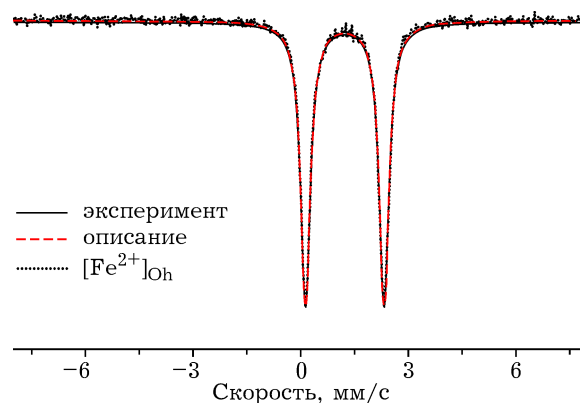


Рис. 3. ЯГР-спектр $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$.

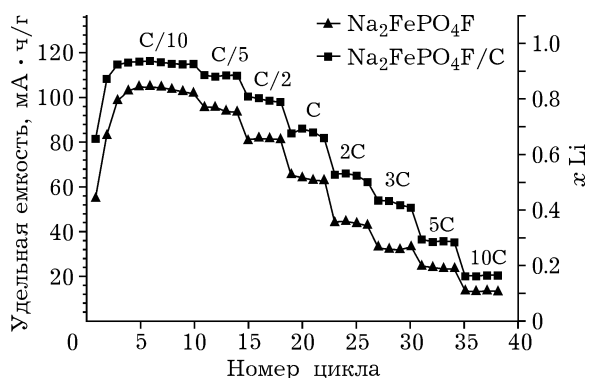


Рис. 4. Зависимость удельной разрядной емкости Na₂FePO₄F и Na₂FePO₄F/C от скорости циклирования.

углерода в реакционную смесь образуется композит Na₂FePO₄F/C, а удельная емкость продукта возрастает до 115 мА · ч/г, что соответствует 92,5 % от теоретической. В ходе циклирования при более высоких скоростях значительного падения емкости Na₂FePO₄F и Na₂FePO₄F/C не наблюдается. Так, увеличение скорости циклирования в два раза приводит к снижению удельной емкости до 92 мА · ч/г в случае материала без углеродного покрытия и до 109 мА · ч/г в случае композита Na₂FePO₄F/C. С увеличением скорости в 10 раз удельная емкость уменьшается менее

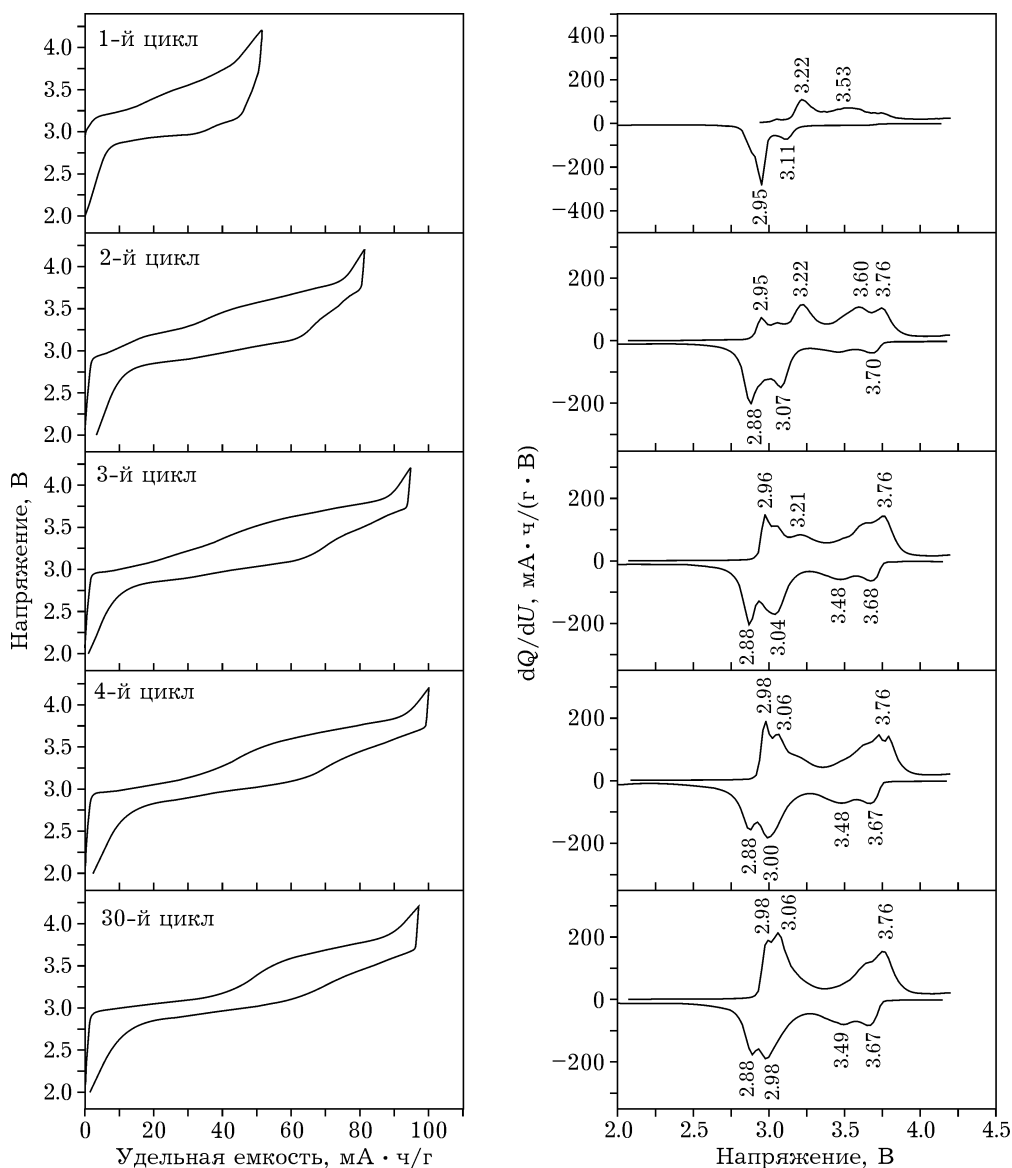


Рис. 5. Профили кривых циклирования и зависимости dQ/dU от напряжения для Na₂FePO₄F.

чем в два раза: до $63 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$ для $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ и до $80 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$ для композита с углеродом. Даже увеличение скорости в 100 раз не вызывает потери всей удельной емкости: для $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ эта величина составляет $13 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$, а для композита – $20 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$, т. е. понижается только в шесть раз.

Обнаружено, что в ходе первых четырех циклов значительно изменяется профиль зарядно-разрядных кривых, причем первая зарядная кривая является невоспроизводимой. Это хорошо отражается на зависимости dQ/dU от напряжения (рис. 5). Преобразование кривых циклирования к такому виду позволяет судить о стадийности и среднем напряжении интеркаляции/деинтеркаляции. Из данных рис. 5 следует, что на последующих нескольких циклах форма кривых $dQ/dU = f(U)$ постепенно изменяется [5]. После четырех-пяти циклов существенных изменений не наблюдается. Очевидно, что все изменения на зарядно-разрядных кривых и на кривых $dQ/dU = f(U)$ начальных циклов можно связать с постепенным замещением ионов Na на ионы Li в структуре $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$, которое сопровождается ростом удельной емкости вплоть до пятого цикла. После завершения ионного обмена емкость не изменяется. Мы полагаем, что в процессах интеркаляции преимущественно участвуют ионы Li^+ в силу большого избытка лития в ячейке.

Ранее в работе [2] исследовали химический состав продуктов, образующихся в результате химического окисления-восстановления $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$. Сначала $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ окисляли с помощью NO_2BF_4 до NaFePO_4F , а затем восстанавливали раствором 1 M LiI в ацетонитриле. Образующаяся фаза имела состав $\text{Na}_{0.75}\text{Li}_{1.25}\text{FePO}_4\text{F}$; ее структура отличалась от $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ не только параметрами решетки,

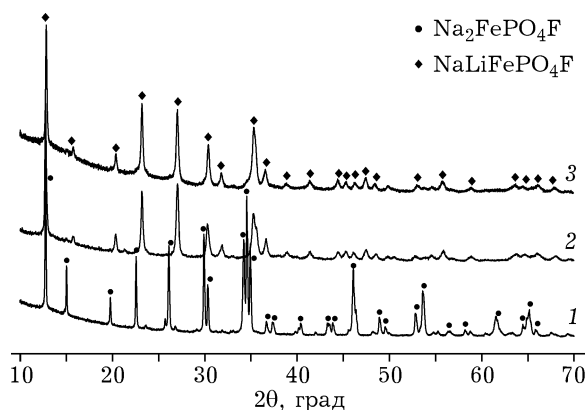


Рис. 6. Дифрактограммы исходного $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ (1) и продуктов, полученных в результате химического (2) и электрохимического (3) ионного обмена.

но и перераспределением ионов Na по двум существующим позициям. Установлено, что в ходе электрохимического циклирования $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ в ячейке с литиевым анодом образуется фаза состава $\text{Na}_{0.6}\text{Li}_{1.4}\text{FePO}_4\text{F}$; однако структура продукта не изучалась.

Нами исследована кристаллическая структура продуктов, образующихся в результате химического и электрохимического обмена синтезированного соединения $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$. Химический ионный обмен Na на Li в $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ проводили при его перемешивании в растворе 1 M LiBr в ацетонитриле в течение 30 ч. В случае электрохимического обмена продукт извлекали из ячейки по окончании процесса разряда. Дифрактограммы продуктов представлены на рис. 6. Уточнение структуры образцов по методу Ритвельда показало, что в обоих случаях структура аналогична структуре исходного $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ (пр. гр. $Pbcn$), однако параметры решетки существенно меньше, поскольку радиус ионов Li меньше по сравнению с ионами Na. На осно-

ТАБЛИЦА 2

Параметры решетки образцов $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ и $\text{Na}_{2-x}\text{Li}_x\text{FePO}_4\text{F}$, полученных методом химического и электрохимического обмена (пр. гр. $Pbcn$)

Образцы	a , Å	b , Å	c , Å	V , Å ³
$\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$	5.2273(4)	13.821(1)	11.749(1)	848.8(2)
То же, после химического обмена	5.053(3)	13.804(6)	11.244(6)	784.0(1)
То же, после циклирования	5.028(2)	13.821(6)	11.199(5)	778.0(1)
$\text{Na}_{0.75}\text{Li}_{1.25}\text{FePO}_4\text{F}$ [2]	5.0407(3)	13.9069(9)	11.2215(5)	780.98(5)

вании рассчитанных параметров решетки (табл. 2) состав соединений можно описать общей формулой NaLiFePO₄F.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что однофазный катодный материал Na₂FePO₄F может быть получен в процессе механохимически стимулированного твердофазного синтеза, при этом продукт частично образуется уже на стадии МА, а последующий термический отжиг приводит к его кристаллизации. За счет добавления углерода в исходную смесь полученный композит Na₂FePO₄F/C имеет улучшенные электрохимические свойства. Процесс химического и электрохимического ионного обмена Na на Li в структуре Na₂FePO₄F завершается образованием продукта состава NaLiFePO₄F независимо от используемого метода, при этом его структура не изменяется (пр. гр. *Pbcn*).

Авторы выражают благодарность всем сотрудникам, принимавшим участие в данном исследовании: Е. Т. Девяткиной, Г. Н. Томиловой, С. А. Петрову, Н. В. Булиной (ИХТТМ СО РАН), Т. Ю. Кардаш (ИК СО РАН).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Ellis B. L., Nazar L. F. // *Current Opinion Solid State Mater. Sci.* 2012. Vol. 16. P. 168.
- 2 Ellis B. L., Makahnouk W. R. M., Rowan-Weetaluktuk W. N., Ryan D. H., Nazar L. F. // *Chem. Mater.* 2010. Vol. 22. P. 1059.
- 3 Wu X., Zheng J., Gong Z., Yang Y. // *J. Mater. Chem.* 2011. Vol. 21. P. 18630.
- 4 Косова Н. В., Девяткина Е. Т. // *Электрохимия.* 2012. Т. 48. № 2. С. 351.
- 5 Ellis B. L., Makahnouk W. R. M., Makimura Y., Toghill K., Nazar L. F. // *Nat. Mater.* 2007. Vol. 6. P. 749.
- 6 Tarascon J. M., Reham N., Armand M., Chotard J. N., Barpanda P., Walker W., Dupont L. // *Chem. Mater.* 2010. Vol. 22. P. 724.
- 7 Langrock A., Xu Y., Liu Y., Ehrman S., Manivannan A., Wang C. // *J. Power Sources.* 2013. Vol. 223. P. 62.
- 8 Vidal-Abarca C., Lavela P., Tirado J. L., Chadwick A. V., Alfredsson M., Kelder E. // *J. Power Sources.* 2013. Vol. 197. P. 314.
- 9 Хайнике Г. Трибохимия: пер. с англ. М.: Мир, 1987. 584 с.
- 10 Toby B. H. // *J. Appl. Cryst.* 2001. Vol. 34. P. 210.
- 11 Lee I. K., Shim I.-B., Kim C. S. // *J. Appl. Phys.* 2011. Vol. 109. P. 07E136.